

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Januar 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 02/06257 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 277/36,
263/46, A01N 43/76, 43/78

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07520

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Juli 2001 (02.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 34 132.2 13. Juli 2000 (13.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAATZ, Udo
[DE/DE]; Andreasstr. 22a, 51375 Leverkusen (DE).
GALLENKAMP, Bernd [DE/DE]; Paul-Ehrlich-Str.
13, 42113 Wuppertal (DE). MARHOLD, Albrecht
[DE/DE]; Carl-Duisberg-Str. 329, 51373 Leverkusen
(DE). WOLFRUM, Peter [DE/DE]; Landecker Weg 18,
40789 Monheim (DE). ANDERSCH, Wolfram [DE/DE];
Schlodderdicher Weg 77, 51469 Bergisch Gladbach
(DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüschler-
hof 15, 42799 Leichlingen (DE). TURBERG, Andreas

[DE/DE]; Sinterstr. 86, 42781 Haan (DE). HANSEN,
Olaf [DE/DE]; Tannenweg 43, 40764 Langenfeld (DE).
HARDER, Achim [DE/DE]; Europaring 54, 51109 Köln
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HETEROCYCLIC FLUOROALKENYL THIOETHERS AND THE USE THEREOF AS PESTICIDES (III)

(54) Bezeichnung: HETEROCYCLISCHE FLUORALKENYLTHIOETHER UND IHRE VERWENDUNG ALS PESTIZIDE (III)

(57) Abstract: The invention relates to novel heterocyclic fluoroalkenyl thioethers of formula (I) wherein X represents hydrogen, halogen or alkyl; m represents whole numbers from 3 to 10; n represents 0, 1 or 2; Y represents sulphur or oxygen; R¹ represents halogen, respectively and optionally halogen-substituted alkyl, alkoxy, alkylthio, alkenyl, alkenyloxy, alkenylthio or alkylcarbonyl, optionally substituted cycloalkyl, optionally substituted aryl, or optionally substituted heterocyclyl; and R² represents hydrogen, halogen, respectively and optionally halogen-substituted alkyl, alkoxy, alkylthio, alkenyl, alkenyloxy, alkenylthio or alkylcarbonyl, optionally substituted cycloalkyl, optionally substituted aryl, or optionally substituted heterocyclyl; compounds in which R¹ = alkyl, Y = oxygen and X = hydrogen being excluded. The invention also relates to methods for the production thereof and the use of the same as pesticides.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue heterocyclische Fluoralkenylthioether der Formel (I), in welcher X für Wasserstoff, Halogen oder Alkyl steht, m für ganze Zahlen von 3 bis 10 steht, n für 0, 1 oder 2 steht, Y für Schwefel oder Sauerstoff steht, R¹ für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenylthio oder Alkylcarbonyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht und R² für Wasserstoff, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenylthio oder Alkylcarbonyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht, wobei Verbindungen mit R¹ = Alkyl, Y = Sauerstoff und X = Wasserstoff ausgeschlossen sind, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.



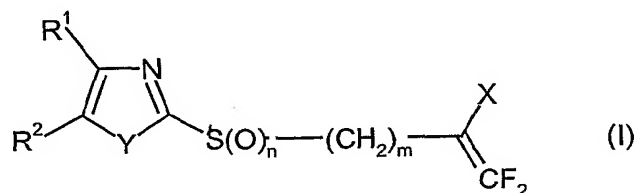
WO 02/06257 A1

HETEROCYCLISCHE FLUORALKENYLTHIOETHER UND IHRE VERWENDUNG ALS PESTIZIDE (III)

Die vorliegende Erfindung betrifft neue heterocyclische Fluoralkenylthioether,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es ist bekannt, dass bestimmte heterocyclische Fluoralkenylthioether insektizide, akarizide und/oder nematizide Eigenschaften aufweisen (vgl. z.B. US 3 914 251, US 5 952 359, WO 99/52874, WO 99/52882 oder JP 11140063). Die Wirksamkeit bzw. Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Wirkstoffkonzentrationen und Aufwandmengen, nicht immer ganz zufriedenstellend.

Es wurden nun neue heterocyclische Fluoralkenylthioether der Formel (I) gefunden,



15

in welcher

X für Wasserstoff, Halogen oder Alkyl steht,

20 m für ganze Zahlen von 3 bis 10 steht,

n für 0, 1 oder 2 steht,

Y für Schwefel oder Sauerstoff steht,

25

R^1 für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenylthio oder Alkylcarbonyl, für

gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht und

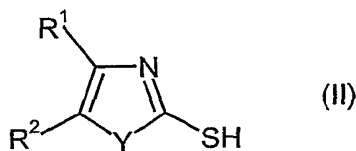
5 R^2 für Wasserstoff, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenylthio oder Alkylcarbonyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht,

10 wobei Verbindungen mit $R^1 = \text{Alkyl}$, $Y = \text{Sauerstoff}$ und $X = \text{Wasserstoff}$ ausgenommen sind.

Weiterhin wurde gefunden, dass man die heterocyclischen Fluoralkenylthioether der Formel (I) erhält, wenn man

15

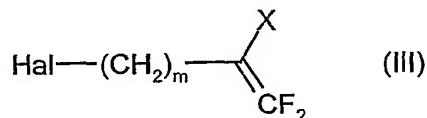
a) Mercapto-Derivate der Formel (II)



in welcher

20 Y , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Fluoralkenylhalogeniden der Formel (III)



25

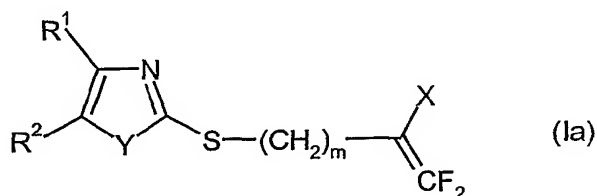
in welcher

X und m die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen, vorzugsweise Brom oder Chlor steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
eines basischen Reaktionshilfsmittels umgesetzt, wobei die Verbindungen der
Formel (II) auch in Form ihrer Salze, vorzugsweise der Alkalimetallsalze, wie
insbesondere der Natrium- oder Kaliumsalze, eingesetzt werden können; und
gegebenenfalls

- b) die so erhaltenen erfindungsgemäßen heterocyclischen Fluoralkenylthioether
der Formel (Ia)



in welcher

- X, Y, m, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Oxidationsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oxidiert.

- Schließlich wurde gefunden, dass die neuen heterocyclischen Fluoralkenylthioether
der Formel (I) stark ausgeprägte biologische Eigenschaften besitzen und vor allem
zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnen-
tieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Mate-
rialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen, geeignet sind.

25

Die erfindungsgemäßen heterocyclischen Fluoralkenylthioether sind durch die Formel
(I) allgemein definiert.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im Folgenden erläutert:

- 5 X steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₁₀-Alkyl.
- m steht bevorzugt für ganze Zahlen von 3 bis 8.
- n steht bevorzugt für 0 oder 2.
- 10 Y steht bevorzugt für Schwefel.
- 15 R¹ steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylthio, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkenyl-oxy, C₂-C₁₀-Alkenylthio oder C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl,
für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,
für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch
20 Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl, oder
für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halo-
gen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach oder
25 mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes 5- oder 6-gliedriges Heterocycl mit 1 bis 3 N-, O- oder S-Atomen.
- 30 R² steht bevorzugt für Wasserstoff, für Fluor, Chlor oder Brom, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylthio, C₂-

- C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkenyloxy, C₂-C₁₀-Alkenylthio oder C₁-C₁₀-Alkyl-carbonyl,
 für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,
 5 für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl, oder
 10 für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl mit 1 bis 3 N-, O- oder S-Atomen.
- 15 X steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Fluor.
- m steht besonders bevorzugt für ganze Zahlen von 4 bis 6.
- n steht besonders bevorzugt für 0.
- 20 R¹ steht besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor, für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkenylthio oder C₂-C₆-Alkylcarbonyl,
 25 für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
 für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis
 30 fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl, oder

- 5 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Furyl, Thienyl, Pyrazolyl, Pyridinyl oder Pyrimidinyl.
- 10 R² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für Fluor oder Chlor, für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkenylthio oder C₂-C₆-Alkylcarbonyl, für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
- 15 für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl, oder
- 20 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Furyl, Thienyl, Pyrazolyl, Pyridinyl oder Pyrimidinyl.
- 25 m steht ganz besonders bevorzugt für 4.
- 30 R¹ steht ganz besonders bevorzugt für Chlor, für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für Methoxy oder Ethoxy, für Methylthio oder Ethylthio, für Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl, für Methylcarbonyl oder Ethylcarbonyl, oder

5 für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio substituiertes Phenyl.

10 R² steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für Chlor, für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für Methoxy oder Ethoxy, für Methylthio oder Ethylthio, für Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl, für Methylcarbonyl oder Ethylcarbonyl, oder
15 für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio substituiertes Phenyl.

20 R¹ steht am meisten bevorzugt für Chlor, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes Methyl oder für Phenyl.

R² steht am meisten bevorzugt für Wasserstoff, Chlor, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes Methyl oder für Phenyl.

25 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen gelten für die Endprodukte und für die Ausgangs- und Zwischenprodukte entsprechend. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Vorzugsbereichen, beliebig kombiniert werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

- 5 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

- 10 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

- 15 In den oben und nachstehend aufgeführten Restdefinitionen sind Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl - auch in Verbindungen mit Heteroatomen wie in Alkoxy - soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

- 20 Innerhalb der vorstehend genannten bevorzugten, besonders bevorzugten, ganz besonders bevorzugten und am meisten bevorzugten Substituentendefinitionen nehmen solche Verbindungen eine besondere Stellung ein, in welchen

X für Wasserstoff oder Fluor steht,

m für 4 steht,

25 n für 0, 1 oder 2 steht,

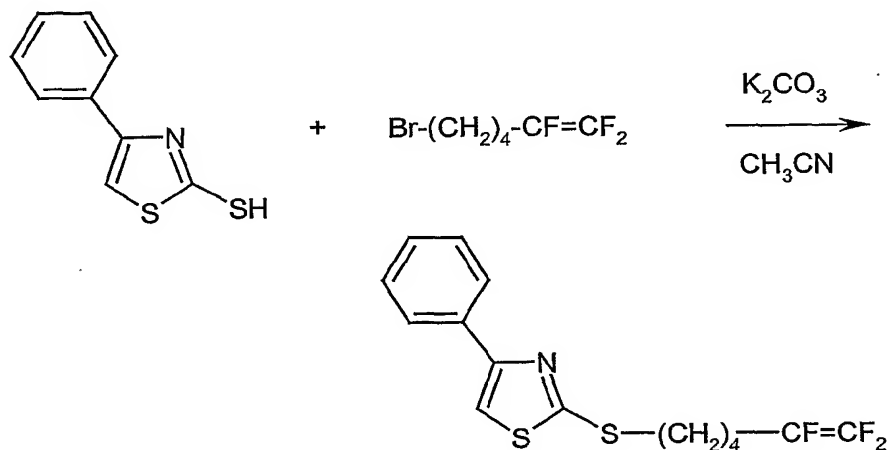
Y für Schwefel oder Sauerstoff steht,

und R¹ und R² eine der vorstehend genannten Definitionen haben.

30

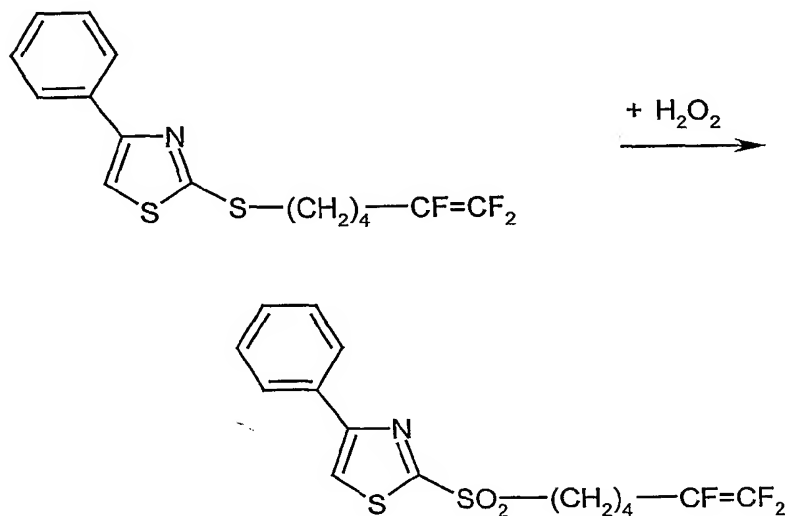
Verwendet man beispielsweise 2-Mercapto-4-phenyl-1,3-thiazol und 6,6,5-Trifluorhex-5-enylbromid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

5



10

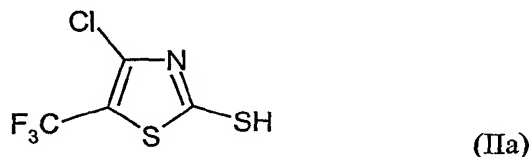
Verwendet man beispielsweise 4-Phenyl-2-(6,6,5-trifluorhex-5-enylthio)-1,3-thiazol als Ausgangsstoff und H_2O_2 als Oxidationsmittel, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Mercapto-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert.

Die Mercapto-Derivate der Formel (II) sind weitgehend bekannt bzw. käuflich und/oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E8a bzw. Band III/Teil 1, S. 891 ff., Georg Thieme Verlag Stuttgart 1993; DE 33 36 846 oder DE 23 44 134).

Noch nicht bekannt und ebenfalls Gegenstand der Anmeldung ist das Mercapto-Derivat der Formel (IIa)



(Herstellung vgl. auch die Herstellungsbeispiele)

Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Fluoralkenylhalogenide sind durch die Formel (III) allgemein definiert. Die Fluoralkenylhalogenide der Formel (III) sind bekannt (vgl. z.B. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 219 (1998); Tetrahedron Lett. 37, 5321 (1996); EP 0 334 796 oder WO 95/4727) oder kommerziell erhältlich.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Anisol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone wie Aceton oder Butanon; Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril; Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethyl-

phosphorsäuretriamid; Ester, wie Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan; aber auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines
5 basischen Reaktionshilfsmittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Calciumhydroxid, Alkalimetallcarbonate oder Hydrogencarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat sowie tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).
10

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen
15 Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und +200°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen +20°C und +140°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man pro Mol
20 Mercapto-Derivat der Formel (II) im allgemeinen 0,3 bis 3,0 Mol, vorzugsweise einen leichten Überschuß, an Fluoralkenylhalogenid der Formel (III) und gegebenenfalls 0,5 bis 2,0 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren.

25 Als Oxidationsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen alle üblichen zur Schwefeloxidation verwendbaren Oxidationsmittel infrage. Insbesondere geeignet sind Wasserstoffperoxid, organische und anorganische Persäuren, wie beispielsweise Peressigsäure, m-Chlorperbenzoesäure, p-Nitroperbenzoesäure, Magnesiumperoxiphthalsäure, Kaliumperoximonosulfat oder
30 Luftsauerstoff.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Hexan oder Petrolether; 5 chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol; Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran; Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, oder dipolare aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Aceton, Essigsäureethylester oder Dimethylformamid; gegebenenfalls auch in wässrigen Lösungen.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Schwefeloxidationen gebräuchlichen Metallsalz-Katalysatoren infrage. Beispielfhaft genannt sei in diesem Zusammenhang Ammoniummolybdat 15 und Natriumwolframat.

20

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +100°C.

25

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol an Verbindung der Formel (Ia) im allgemeinen 0,8 bis 1,2 Mol, vorzugsweise äquimolare Mengen Oxidationsmittel ein, wenn man die Oxidation des Schwefels auf der Sulfoxidstufe unterbrechen will. Zur Oxidation zum Sulfon setzt man pro Mol an 25 Verbindung der Formel (Ia) im allgemeinen 1,8 bis 3,0 Mol, vorzugsweise doppelt molare Mengen an Oxidationsmittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Endprodukte erfolgt nach üblichen Verfahren.

30

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten,

Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den
5 oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

10 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* *immaculata*.

15

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

20 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

25

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

30 Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.

- 5 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

- 10 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

- 15 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp.,
20 *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*,
25 *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*,
30 *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*,

5 *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp.,
Anthrenus spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus*
hololeucus, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp.,
Conoderus spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra*
zealandica, *Lissorhoptrus oryzophilus*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp.,
Monomorium pharaonis, *Vespa* spp.

10 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp.,
Drosophila melanogaster, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*,
Lucilia spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp.,
Stomoxys spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio*
hortulanus, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*,
15 *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

20 Aus der Klasse der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus*
siro, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,
Phyllocoptruta oleivora, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp.,
Hyalomma spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp.,
Tarsonemus spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.,
Hemitarsonemus spp., *Brevipalpus* spp..

25 Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus*
similis, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera*
spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp.,
Trichodorus spp., *Bursaphelenchus* spp..

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Nematoden, wie z.B. gegen *Meloidogyne incognita*-Larven; zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie z.B. gegen die Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) und die Larven des Meerettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*); sowie zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Spinnmilben (*Tetranychus urticae*) einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaeren oder nicht schützbaeren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder

Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

25

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen

30

Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den

Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf
5 Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

10

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen.
15 Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

20

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder
Lageraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

25

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

30

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln,

also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospho-

lipide, wie Kephaine und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

5 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

10 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

15 Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

20 Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,
25 Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol,
30 Cyprodinil, Cyprofuram,

- Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran,
Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol,
Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon,
Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,
5 Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,
Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenciclonil,
Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon,
Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol,
Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafof, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium,
10 Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis,
Furmecycloxy,
Guazatin,
Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat,
15 Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan,
Isovaledione,
Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid,
Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und
Bordeaux-Mischung,
20 Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl,
Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax,
Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,
Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthion,
25 Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin,
Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb,
Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil,
Pyroquilon, Pyroxyfur,
Quinconazol, Quintozen (PCNB),
30 Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

- Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,
- 5 Uniconazol,
- Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,
- Zarilamid, Zineb, Ziram sowie
- Dagger G,
- OK-8705,
- 10 OK-8801,
- α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- β -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-
- 15 triazol-1-ethanol,
- (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
- (E)- α -(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
- {2-Methyl-1-[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-
- isopropylester
- 20 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
- 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
- 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
- 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
- 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
- 25 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
- 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
- 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
- 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
- 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropanocarboxamid,
- 30 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
- 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,

- 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-4-
5 methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
2-Aminobutan,
2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyantomethyl)-acetamid,
10 2-Phenylphenol(OPP),
3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
3-(1,1-Dimethylpropyl)-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
15 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
8-Hydroxychinolinsulfat,
9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
20 bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-
hydrochlorid,
Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
25 Kaliumhydrogencarbonat,
Methantetrathiol-Natriumsalz,
Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
30 N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,

- N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 5 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamid,
 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
 10 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,
 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazo-7-carbothioat,
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on.
- 15 **Bakterizide:**
 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin,
 Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Teclofta-
 lam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.
- 20 **Insektizide / Akarizide / Nematizide:**
 Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb,
 Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin,
 Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
- 25 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis,
 Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb,
 Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin,
 Biopermethrin, Bistrifluron, BPMP, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Buta-
 thiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

5 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

10 Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

15 Eflusilanate, Enamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopffhora spp., Eprinomectin, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

20 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocab, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocylthrin, Flucycloxuron, Flucylthrin, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

25 Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexylthiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin, IKI 220,

Kernpolyederviren

30 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

- Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae,
Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Mewthoprene, Methomyl,
Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin,
Milbemycin, Monocrotophos,
- 5 Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron
- Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M
- 10 Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat,
Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,
Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine,
Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen,
Pyriproxyfen,
- 15 Quinalphos,
- Ribavirin
- 20 Salithion, Sebufos, Selamectin, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep,
Sulprofos, S 1812,
- Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron,
Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Theta-
25 cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam
hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin,
Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon,
Triflumuron, Trimethacarb,
- 30 Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

- 5 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat
- (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
- 10 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin
- 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
- 15 2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
- 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 20 3-Methylphenyl-propylcarbamate
- 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
- 25 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon
- 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
- 30 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorophenyl)-3(2H)-pyridazinon

Bacillus thuringiensis strain EG-2348

Benzoessäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

5

Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-
ester

[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid

10

Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbammat

15

N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-
1-carboxamid

20

N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin

N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

25

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit
Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

30

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass
5 der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise
10 zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

15 Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen
20 tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

25 Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp.,
30 Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

- Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp.,
5 *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp..
- 10 Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..
- Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..
- 15 Aus der Ordnung der Blattarida z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp..
- Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp.,
20 *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp..
- 25 Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp.,
30 *Laminosioptes* spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

10

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

20

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

25

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich bei günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämpfung von pathogenen Endoparasiten die bei Menschen und in der Tierhaltung und Tierzucht bei Nutz-, Zucht-, Zoo-, Labor-, Versuchs- und Hobbytieren vorkommen. Sie sind dabei gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien der Schädlinge sowie gegen

30

resistente und normal sensible Arten wirksam. Durch die Bekämpfung der pathogenen Endoparasiten sollen Krankheit, Todesfälle und Leistungsminderungen (z.B. bei der Produktion von Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist. Zu den pathogenen Endoparasiten zählen Cestoden, Trematoden, Nematoden, Acantocephalen insbesondere:

Aus der Ordnung der Pseudophyllidea z.B.: *Diphylobothrium* spp., *Spirometra* spp., *Schistocephalus* spp., *Ligula* spp., *Bothridium* spp., *Diphlogonoporus* spp..

Aus der Ordnung der Cyclophyllidea z.B.: *Mesocestoides* spp., *Anoplocephala* spp., *Paranoplocephala* spp., *Moniezia* spp., *Thysanosomus* spp., *Thysaniezia* spp., *Avitellina* spp., *Stilesia* spp., *Cittotaenia* spp., *Andrya* spp., *Bertiella* spp., *Taenia* spp., *Echinococcus* spp., *Hydatigera* spp., *Davainea* spp., *Railletina* spp., *Hymenolepis* spp., *Echinolepis* spp., *Echinocotyle* spp., *Diorchis* spp., *Dipylidium* spp., *Joyeuxiella* spp., *Diplopylidium* spp..

Aus der Unterklasse der Monogenea z.B.: *Gyrodactylus* spp., *Dactylogyrus* spp., *Polystoma* spp..

Aus der Unterklasse der Digenea z.B.: *Diplostomum* spp., *Posthodiplostomum* spp., *Schistosoma* spp., *Trichobilharzia* spp., *Ornithobilharzia* spp., *Austrobilharzia* spp., *Gigantobilharzia* spp., *Leucochloridium* spp., *Brachylaima* spp., *Echinostoma* spp., *Echinoparyphium* spp., *Echinochasmus* spp., *Hypoderaeum* spp., *Fasciola* spp., *Fasciolides* spp., *Fasciolopsis* spp., *Cyclocoelum* spp., *Typhlocoelum* spp., *Paramphistomum* spp., *Calicophoron* spp., *Cotylophoron* spp., *Gigantocotyle* spp., *Fischoederius* spp., *Gastrothylacus* spp., *Notocotylus* spp., *Catantropis* spp., *Plagiorchis* spp., *Prosthogonimus* spp., *Dicrocoelium* spp., *Eurytrema* spp., *Troglootrema* spp., *Paragonimus* spp., *Collyriclum* spp., *Nanophyetus* spp., *Opisthorchis* spp., *Clonorchis* spp., *Metorchis* spp., *Heterophyes* spp., *Metagonimus* spp..

Aus der Ordnung der Enoplida z.B.: *Trichuris* spp., *Capillaria* spp., *Trichomosoides* spp., *Trichinella* spp..

Aus der Ordnung der Rhabditia z.B.: *Micronema* spp., *Strongyloides* spp..

5

Aus der Ordnung der Strongylida z.B.: *Strongylus* spp., *Triodontophorus* spp., *Oesophagodontus* spp., *Trichonema* spp., *Gyalocephalus* spp., *Cylindropharynx* spp., *Poteriostomum* spp., *Cyclocercus* spp., *Cylicostephanus* spp., *Oesophagostomum* spp., *Chabertia* spp., *Stephanurus* spp., *Ancylostoma* spp., *Uncinaria* spp.,
10 *Bunostomum* spp.,

Globocephalus spp., *Syngamus* spp., *Cyathostoma* spp., *Metastrongylus* spp.,
Dictyocaulus spp., *Muellerius* spp., *protostrongylus* spp., *Neoststrongylus* spp.,
Cystocaulus spp., *Pneumoststrongylus* spp., *Spicocaulus* spp., *Elaphoststrongylus* spp.,
15 *Parelaphoststrongylus* spp., *Crenosoma* spp., *Paracrenosoma* spp., *Angiostrongylus* spp.,
Aelurostrongylus spp., *Filaroides* spp., *Parafilaroides* spp., *Trichostrongylus* spp.,
Haemonchus spp., *Ostertagia* spp., *Marshallagia* spp., *Cooperia* spp., *Nematodirus* spp.,
Hyostrongylus spp., *Obeliscoides* spp., *Amidostomum* spp., *Ollulanus* spp..

20 Aus der Ordnung der Oxyurida z.B.: *Oxyuris* spp., *Enterobius* spp., *Passalurus* spp.,
Syphacia spp., *Aspicularis* spp., *Heterakis* spp..

Aus der Ordnung der Ascaridia z.B.: *Ascaris* spp., *Toxascaris* spp., *Toxocara* spp.,
Parascaris spp., *Anisakis* spp., *Ascaridia* spp..

25

Aus der Ordnung der Spirurida z.B.: *Gnathostoma* spp., *Physaloptera* spp., *Thelazia* spp.,
Gongylonema spp., *Habronema* spp., *Parabronema* spp., *Draschia* spp., *Dracunculus* spp..

Aus der Ordnung der Filariida z.B.: *Stephanofilaria* spp., *Paraflaria* spp., *Setaria* spp., *Loa* spp., *Dirofilaria* spp., *Litomosoides* spp., *Brugia* spp., *Wuchereria* spp., *Onchocerca* spp..

- 5 Aus der Ordnung der Gigantorhynchida z.B.: *Filicollis* spp., *Moniliformis* spp., *Macracanthorhynchus* spp., *Prosthenorchis* spp..

10 Zu den Nutz- und Zuchttieren gehören Säugetiere wie z.B. Rinder, Pferde, Schafe, Schweine, Ziegen, Kamele, Wasserbüffel, Esel, Kaninchen, Damwild, Rentiere, Pelztiere wie z.B. Nerze, Chinchilla, Waschbär, Vögel wie z.B. Hühner, Gänse, Puten, Enten, Strauße, Süß- und Salzwasserfische wie z.B. Forellen, Karpfen, Aale, Reptilien, Insekten wie z.B. Honigbiene und Seidenraupe.

15 Zu Labor- und Versuchstieren gehören Mäuse, Ratten, Meerschweinchen, Goldhamster, Hunde und Katzen.

Zu den Hobbytieren gehören Hunde und Katzen.

20 Die Anwendung kann sowohl prophylaktisch als auch therapeutisch erfolgen.

Die Anwendung der Wirkstoffe erfolgt direkt oder in Form von geeigneten Zubereitungen enteral, parenteral, dermal, nasal, durch Behandlung der Umgebung oder mit Hilfe wirkstoffhaltiger Formkörper wie z.B. Streifen, Platten, Bänder, Halsbänder, Ohrmarken, Gliedmaßenbänder, Markierungsvorrichtungen.

25 Die enterale Anwendung der Wirkstoffe geschieht z.B. oral in Form von Pulver, Tabletten, Kapseln, Pasten, Tränken, Granulaten, oral applizierbaren Lösungen, Suspensionen und Emulsionen, Boli, medikiertem Futter oder Trinkwasser. Die dermale Anwendung geschieht z.B. in Form des Tauchens (Dippen), Sprühens
30 (Sprayen) oder Aufgießens (pour-on and spot-on). Die parenterale Anwendung

geschieht z.B. in Form der Injektion (intramuskulär, subcutan, intravenös, intra-peritoneal) oder durch Implantate.

Geeignete Zubereitungen sind:

5

Lösungen wie Injektionslösungen, orale Lösungen, Konzentrate zur oralen Verabreichung nach Verdünnung, Lösungen zum Gebrauch auf der Haut oder in Körperhöhlen, Aufgußformulierungen, Gele;

10

Emulsionen und Suspension zur oralen oder dermalen Anwendung sowie zur Injektion; halbfeste Zubereitungen;

Formulierungen bei denen der Wirkstoff in einer Salbengrundlage oder in einer Öl in Wasser oder Wasser in Öl Emulsionsgrundlage verarbeitet ist;

15

Feste Zubereitungen wie Pulver, Premixe oder Konzentrate, Granulate, Pellets, Tabletten, Boli, Kapseln; Aerosole und Inhalate, wirkstoffhaltige Formkörper.

Injektionslösungen werden intravenös, intramuskulär und subcutan verabreicht.

20

Injektionslösungen werden hergestellt, indem der Wirkstoff in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst wird und eventuell Zusätze wie Lösungsvermittler, Säuren, Basen, Puffersalze, Antioxidantien, Konservierungsmittel zugefügt werden. Die Lösungen werden steril filtriert und abgefüllt.

25

Als Lösungsmittel seien genannt: Physiologisch verträgliche Lösungsmittel wie Wasser, Alkohole wie Ethanol, Butanol, Benzylalkohol, Glycerin, Propylenglykol, Polyethylenglykole, N-Methyl-pyrrolidon, sowie Gemische derselben.

30

Die Wirkstoffe lassen sich gegebenenfalls auch in physiologisch verträglichen pflanzlichen oder synthetischen Ölen, die zur Injektion geeignet sind, lösen.

Als Lösungsvermittler seien genannt: Lösungsmittel, die die Lösung des Wirkstoffs im Hauptlösungsmittel fördern oder sein Ausfallen verhindern. Beispiele sind Polyvinylpyrrolidon, polyoxyethyliertes Rhizinöl, polyoxyethylierte Sorbitanester.

5

Konservierungsmittel sind: Benzylalkohol, Trichlorbutanol, p-Hydroxybenzoesäure-ester, n-Butanol.

10

Orale Lösungen werden direkt angewendet. Konzentrate werden nach vorheriger Verdünnung auf die Anwendungskonzentration oral angewendet. Orale Lösungen und Konzentrate werden wie oben bei den Injektionslösungen beschrieben hergestellt, wobei auf steriles Arbeiten verzichtet werden kann.

15

Lösungen zum Gebrauch auf der Haut werden aufgeträufelt, aufgestrichen, eingerieben, aufgespritzt oder aufgesprüht. Diese Lösungen werden wie oben bei den Injektionslösungen beschrieben hergestellt.

20

Es kann vorteilhaft sein, bei der Herstellung Verdickungsmittel zuzufügen. Verdickungsmittel sind: Anorganische Verdickungsmittel wie Bentonite, kolloidale Kieselsäure, Aluminiummonostearat, organische Verdickungsmittel wie Cellulose-derivate, Polyvinylalkohole und deren Copolymere, Acrylate und Metacrylate.

25

Gele werden auf die Haut aufgetragen oder aufgestrichen oder in Körperhöhlen eingebracht. Gele werden hergestellt indem Lösungen, die wie bei den Injektionslösungen beschrieben hergestellt worden sind, mit soviel Verdickungsmittel versetzt werden, dass eine klare Masse mit salbenartiger Konsistenz entsteht. Als Verdickungsmittel werden die weiter oben angegebenen Verdickungsmittel eingesetzt.

30

Aufgieß-Formulierungen werden auf begrenzte Bereiche der Haut aufgegossen oder aufgespritzt, wobei der Wirkstoff die Haut durchdringt und systemisch wirkt.

Aufgieß-Formulierungen werden hergestellt, indem der Wirkstoff in geeigneten hautverträglichen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen gelöst, suspendiert oder emulgiert wird. Gegebenenfalls werden weitere Hilfsstoffe wie Farbstoffe, resorptionsfördernde Stoffe, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Haftmittel zugefügt.

5

Als Lösungsmittel seien genannt: Wasser, Alkanole, Glycole, Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Glycerin, aromatische Alkohole wie Benzylalkohol, Phenylethanol, Phenoxyethanol, Ester wie Essigester, Butylacetat, Benzylbenzoat, Ether wie Alkylenglykolalkylether wie Dipropylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmono-butylether, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, aromatische und/oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, pflanzliche oder synthetische Öle, DMF, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, 2,2-Dimethyl-4-oxy-methylen-1,3-dioxolan.

10

Farbstoffe sind alle zur Anwendung am Tier zugelassenen Farbstoffe, die gelöst oder suspendiert sein können.

15

Resorptionsfördernde Stoffe sind z.B.DMSO, spreitende Öle wie Isopropylmyristat, Dipropylenglykolpelargonat, Silikonöle, Fettsäureester, Triglyceride, Fettalkohole.

Antioxidantien sind Sulfite oder Metabisulfite wie Kaliummetabisulfit, Ascorbinsäure, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Tocopherol.

20

Lichtschutzmittel sind z.B. Novantisolsäure.

Haftmittel sind z.B. Cellulosederivate, Stärkederivate, Polyacrylate, natürliche Polymere wie Alginate, Gelatine.

25

Emulsionen können oral, dermal oder als Injektionen angewendet werden.

Emulsionen sind entweder vom Typ Wasser in Öl oder vom Typ Öl in Wasser.

30

Sie werden hergestellt, indem man den Wirkstoff entweder in der hydrophoben oder in der hydrophilen Phase löst und diese unter Zuhilfenahme geeigneter Emulgatoren und gegebenenfalls weiterer Hilfsstoffe wie Farbstoffe, resorptionsfördernde Stoffe, Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, viskositätserhöhende Stoffe, mit dem Lösungsmittel der anderen Phase homogenisiert.

Als hydrophobe Phase (Öle) seien genannt: Paraffinöle, Silikonöle, natürliche Pflanzenöle wie Sesamöl, Mandelöl, Rizinusöl, synthetische Triglyceride wie Capryl/Caprinsäure-biglycerid, Triglyceridgemisch mit Pflanzenfettsäuren der Kettenlänge C₈-C₁₂ oder anderen speziell ausgewählten natürlichen Fettsäuren, Partialglyceridgemische gesättigter oder ungesättigter eventuell auch hydroxylgruppenhaltiger Fettsäuren, Mono- und Diglyceride der C₈/C₁₀-Fettsäuren.

Fettsäureester wie Ethylstearat, Di-n-butyryl-adipat, Laurinsäurehexylester, Dipropylen-glykopolargonat, Ester einer verzweigten Fettsäure mittlerer Kettenlänge mit gesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge C₁₆-C₁₈, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Capryl/Caprinsäureester von gesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge C₁₂-C₁₈, Isopropylstearat, Ölsäureoleylester, Ölsäuredecylester, Ethyloleat, Milchsäureethylester, wachsartige Fettsäureester wie künstliches Entenbürzeldrüsenfett, Dibutylphthalat, Adipinsäurediisopropylester, letzterem verwandte Estergemische u.a.

Fettalkohole wie Isotridecylalkohol, 2-Octyldodecanol, Cetylstearyl-alkohol, Oleyl-alkohol.

Fettsäuren wie z.B. Ölsäure und ihre Gemische.

Als hydrophile Phase seien genannt:

Wasser, Alkohole wie z.B. Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol und ihre Gemische.

Als Emulgatoren seien genannt: nichtionogene Tenside, z.B. polyoxyethyliertes Rizinusöl, polyoxyethyliertes Sorbitan-monooleat, Sorbitanmonostearat, Glycerinmonostearat, Polyoxyethylstearat, Alkylphenolpolyglykolether;

5 ampholytische Tenside wie Di-Na-N-lauryl- β -iminodipropionat oder Lecithin;

anionaktive Tenside, wie Na-Laurylsulfat, Fettalkoholethersulfate, Mono/Dialkylpolyglykoletherorthosphorsäureester-monoethanolaminsalz;

10 kationaktive Tenside wie Cetyltrimethylammoniumchlorid.

Als weitere Hilfsstoffe seien genannt: Viskositätserhöhende und die Emulsion stabilisierende Stoffe wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose und andere Cellulose- und Stärke-Derivate, Polyacrylate, Alginate, Gelatine, Gummi-arabicum, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Copolymere aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid, Polyethylenglykole, Wachse, kolloidale Kieselsäure oder Gemische der aufgeführten Stoffe.

20 Suspensionen können oral, dermal oder als Injektion angewendet werden. Sie werden hergestellt, indem man den Wirkstoff in einer Trägerflüssigkeit gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Hilfsstoffe wie Netzmittel, Farbstoffe, resorptionsfördernde Stoffe, Konservierungsstoffe, Antioxidantien Lichtschutzmittel suspendiert.

25 Als Trägerflüssigkeiten seien alle homogenen Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische genannt.

Als Netzmittel (Dispergiermittel) seien die weiter oben angegebene Tenside genannt.

Als weitere Hilfsstoffe seien die weiter oben angegebenen genannt.

Halbfeste Zubereitungen können oral oder dermal verabreicht werden. Sie unterscheiden sich von den oben beschriebenen Suspensionen und Emulsionen nur durch ihre höhere Viskosität.

- 5 Zur Herstellung fester Zubereitungen wird der Wirkstoff mit geeigneten Trägerstoffen gegebenenfalls unter Zusatz von Hilfsstoffen vermischt und in die gewünschte Form gebracht.

10 Als Trägerstoffe seien genannt alle physiologisch verträglichen festen Inertstoffe. Als solche dienen anorganische und organische Stoffe. Anorganische Stoffe sind z.B. Kochsalz, Carbonate wie Calciumcarbonat, Hydrogencarbonate, Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Tonerden, gefälltes oder kolloidales Siliciumdioxid, Phosphate.

15 Organische Stoffe sind z.B. Zucker, Zellulose, Nahrungs- und Futtermittel wie Milchpulver, Tiermehle, Getreidemehle und -schrote, Stärken.

Hilfsstoffe sind Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Farbstoffe, die bereits weiter oben aufgeführt worden sind.

20 Weitere geeignete Hilfsstoffe sind Schmier- und Gleitmittel wie z.B. Magnesiumstearat, Stearinsäure, Talkum, Bentonite, zerfallsfördernde Substanzen wie Stärke oder quervernetztes Polyvinylpyrrolidon, Bindemittel wie z.B. Stärke, Gelatine oder lineares Polyvinylpyrrolidon sowie Trockenbindemittel wie mikrokristalline Cellulose.

25 Die Wirkstoffe können in den Zubereitungen auch in Mischung mit Synergisten oder mit anderen Wirkstoffe, die gegen pathogene Endoparasiten wirken, vorliegen. Solche Wirkstoffe sind z.B. L-2,3,5,6-Tetrahydro-6-phenyl-imidazothiazol, Benzimidazolcarbamate, Pyrantel.

30

Anwendungsfertige Zubereitungen enthalten die Wirkstoffe in Konzentrationen von 10 ppm - 20 Gewichtsprozent, bevorzugt von 0,1-10 Gewichtsprozent.

5 Zubereitungen die vor Anwendung verdünnt werden, enthalten die Wirkstoffe in Konzentrationen von 0,5-90 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 50 Gewichtsprozent.

10 Im allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Mengen der erfindungsgemäßen Mischung von etwa 10 bis etwa 100 mg Wirkstoff je kg Körpergewicht pro Tag zur Erzielung wirksamer Ergebnisse zu verabreichen. Bevorzugt sind 10 bis 50 mg Wirkstoffmischung je kg Körpergewicht.

15 In den Mitteln wird im allgemeinen ein Gewichtsverhältnis von Praziquantel bzw. Epsiprantel zu Dapsipeptid wie 1 zu 1 bis 10 bevorzugt 1 zu 1 bis 2 ganz besonders bevorzugt 1 zu 1 eingehalten.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

20 Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

25 Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

30 Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

5 Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

10 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

15 Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

20 Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

25 Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

30 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels,

Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

5 Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

10 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

15 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

20 Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

25

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

5 Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

10 Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,

15 sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluamid, Tolyfluamid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamate, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

20 Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

25 Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorphia (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorphia (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und
30 führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

5 Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise *Ectocarpus* sp. und *Ceramium* sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomotraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

10 Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis-(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnschlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnschlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, 15 Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnsfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und 20 Tributylzinnsalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere 25 Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

30 Algizide wie

2-*tert.*-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

5 Fungizide wie

Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, Tolyfluanid und Azole wie

10 Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

15 Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

20 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyl-distannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

25 Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

30 Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* **1985**, 37, 730-732 und Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, **1973** beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* ssp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*,

Rhipicephalus sanguineus, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*,
Dermatophagoides pteronissimus, *Dermatophagoides forinae*.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

5

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones
cheiridium, Opiliones phalangium.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

10

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp..

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

15 Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina,
Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Blattella germanica, Blattella
asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta
20 australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa,
Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

25 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kaloterms spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

30

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

- 5 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

10

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

- 15 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

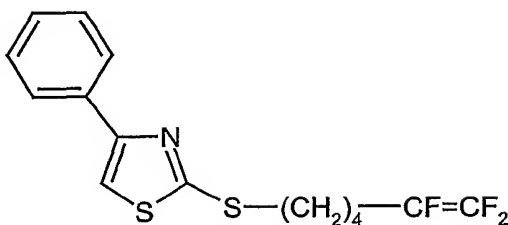
20

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

- 25 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

30 Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen
5 bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködem oder Köderstationen.

Herstellungsbeispiele**Beispiel 1**

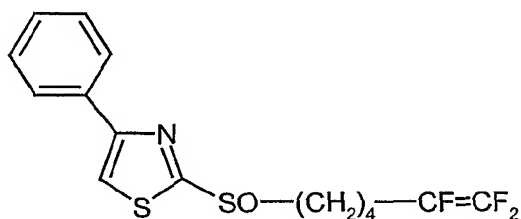
5 (Verfahren a)

Zu einer Suspension von 3,9 g (20 mMol) 2-Mercapto-4-phenyl-1,3-thiazol in 40 ml Acetonitril und 8,3 g (60 mMol) gemahlenem Kaliumcarbonat fügt man unter Rühren 4,8 g (22 mMol) 6,6,5-Trifluorhex-5-enylbromid zu. Nach 6-stündigem Rühren unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben. Man extrahiert mit Dichlormethan und chromatographiert das Produkt anschließend mit Dichlormethan.

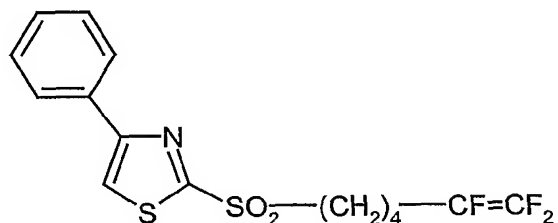
10

Man erhält 6,0 g (91,1% der Theorie) 4-Phenyl-2-(6,6,5-trifluorhex-5-enylthio)-1,3-thiazol vom $\log P$ (pH 2,3) = 5,21.

15

Beispiele 2 und 3

(Beispiel 2)



(Beispiel 3)

(Verfahren b)

Zu einer Lösung von 3,7 g (11,2 mMol) 4-Phenyl-2-(6,6,5-trifluorhex-5-enylthio)-1,3-thiazol (Beispiel 1) in 40 ml Eisessig tropft man bei 20°C 2,5 g (26 mMol) 35 %iges Wasserstoffperoxid zu und erhitzt auf 50°C. Nach 5 Stunden kühlt man das Reaktionsgemisch im Eisbad ab, stellt mit Natronlauge auf ~ pH6 und extrahiert das Produkt mit Dichlormethan. Nach dem Waschen mit Natriumhydrogensulfitlösung

20

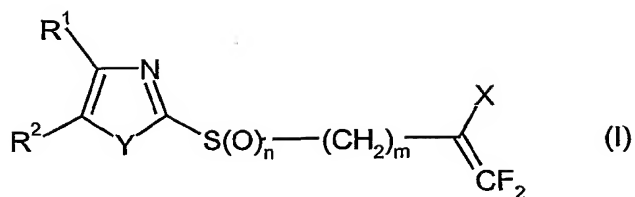
wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester (4:1) gereinigt.

5 Man erhält als erste Fraktion 2,3 g (56,8 % der Theorie) 4-Phenyl-2-(6,6,5-trifluorhex-5-enylsulfonyl)-1,3-thiazol (Beispiel 3) vom $\log P$ (pH 2,3) = 3,67.

Bei der weiteren Eluation mit Dichlormethan/Essigester (4:1) erhält man 0,3 g (7,8 % der Theorie) 4-Phenyl-2-(6,6,5-trifluorhex-5-enylsulfonyl)-1,3-thiazol (Beispiel 2) vom $\log P$ (pH 2,3) = 3,47.

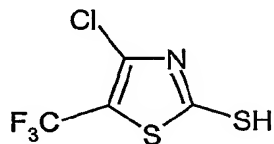
10

Analog den Beispielen 1 bis 3 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Verbindungen der Formel (I) erhalten:

Tabelle 1

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	Y	n	m	X	logP (pH 2)
4		H	S	0	4	H	5.38
5	Cl	Cl	S	0	4	F	5.33
6	Cl	Cl	S	0	4	H	5.53
7			O	0	4	F	5.96
8			O	0	4	H	6.14
9	CH ₃	H	S	0	4	F	3.85
10	Cl	CF ₃	S	0	4	F	5.40
11	CH ₃	CH ₃	S	0	4	F	4,20
12	Cl	CF ₃	S	0	4	H	5,62

- 5 Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1% wässrige Phosphorsäure).

Herstellung des Mercapto-Derivates der Formel (IIa)

(IIa)

- 5 51 g (0,23 Mol) 2,4-Dichlor-5-trifluormethyl-thiazol werden in 400 ml Wasser mit 37 g (0,5 Mol) Natriumhydrogensulfid 90 Minuten bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert, mit verdünnter Salzsäure auf pH2 gestellt und das Kristallinat abgesaugt.
- 10 Man erhält 30,6 g (60,6 % der Theorie) 4-Chlor-2-mercapto-5-trifluormethyl-thiazol vom Schmelzpunkt 142-144°C.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 **Meloidogyne-Test**

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid bzw.
 4 Gewichtsteile Aceton

10 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Gefäße werden mit Sand, Wirkstofflösung, Meloidogyne incognita-Ei-Larvensuspension und Salatsamen gefüllt. Die Salatsamen keimen und die Pflänzchen entwickeln sich. An den Wurzeln entwickeln sich die Gallen.

20

Nach der gewünschten Zeit wird die nematizide Wirkung an Hand der Gallenbildung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass keine Gallen gefunden wurden; 0% Wirkung bedeutet, dass die Zahl der Gallen an den behandelten Pflanzen der der unbehandelten Kontrolle entspricht.

25

In diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 20 ppm z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1, 4, 6, 7 und 8 100% Wirkung und die Verbindung des Herstellungsbeispiels 5 98% Wirkung, jeweils nach 14 Tagen.

Beispiel B**Myzus-Test**

- 5 Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1
Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator
und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*)
befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten
Konzentration behandelt.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%,
dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet
wurden.

Bei diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % z.B.
die Verbindung des Herstellungsbeispiels 6 eine Abtötung von 95 % nach 6 Tagen.

Beispiel C**Phaedon-Larven-Test**

- 5 Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1
Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator
und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung
der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichkäfers
(*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%,
dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Käferlarven
abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1%
z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 5, 6 und 8 eine Abtötung von 100%
nach 7 Tagen.

Beispiel D**Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)**

- 5 Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1
Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator
und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

15 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der gemeinen
Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung
der gewünschten Konzentration getaucht.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%,
dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Spinnmilben
abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 %
z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 6 eine Abtötung von 100 % und die
Verbindungen der Herstellungsbeispiele 4 und 8 eine Abtötung von 98% jeweils
nach 7 Tagen.

25

Beispiel E**Test mit *Boophilus microplus* resistent (SP-resistenter Parkhurst-Stamm)**

- 5 Testtiere: adulte gesogene Weibchen
Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen im gleichen Lösungsmittel hergestellt.

10

Der Test wird in 5-fach-Bestimmung durchgeführt. 1 µl der Lösungen wird in das Abdomen injiziert, die Tiere in Schalen überführt und in einem klimatisierten Raum aufbewahrt. Die Wirkstoffkontrolle erfolgt nach 7 Tagen auf Ablage fertiler Eier. Eier, deren Fertilität nicht äußerlich sichtbar ist, werden in Glasröhrchen bis zum Larvenschlupf im Klimaschrank aufbewahrt. Eine Wirkung von 100 % bedeutet, dass keine Zecke fertile Eier gelegt hat.

15

20

Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffmenge von 0,8 µg pro Tier z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 4, 5 und 8 jeweils eine Abtötung von 100 %. Bei einer Wirkstoffmenge von 0,16 µg pro Tier zeigt z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 1, 2, 3 und 4 jeweils ebenfalls eine Wirkung von 100 %.

Beispiel F**Test mit Katzenflöhen / orale Aufnahme**

- 5 Testtiere: Adulte von *Ctenocephalides felis*
Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid (DMSO)

10 Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung wird aus 20 mg Wirkstoff mit 1 ml DMSO eine geeignete Wirkstofflösung hergestellt. 15 µl dieser Formulierung werden zu 3 ml citriertem Rinderblut gegeben und verrührt.

15 10 nüchterne adulte Flöhe (*Ctenocephalides felis*, Stamm "Georgi") werden in eine Kammer (Ø 3,2 cm) eingesetzt, die oben und unten mit Gaze verschlossen ist. Auf die Kammer wird ein Metallzylinder gestellt, dessen Unterseite mit Parafilm verschlossen ist. Der Zylinder enthält die 3 ml Blut-Wirkstoffformulierung, die von den Flöhen durch die Parafilmmembran aufgenommen werden kann. Während das Blut auf 37°C erwärmt wird, wird im Bereich der Flohkammern eine Temperatur von 25°C eingestellt. Kontrollen werden mit dem gleichen Volumen DMSO ohne Zusatz einer Verbindung vermischt. Es werden Dreifach-Bestimmungen durchgeführt.

20 Nach 28 h wird die Mortalität in % (= tote Flöhe) bestimmt.

Verbindungen, die innerhalb von 28 h eine mindestens 25%ige Abtötung der Flöhe erzielen, werden als wirksam beurteilt.

25 Bei diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 4 eine Abtötung von 100 %.

Beispiel G**Blowfly-Larven-Test (Entwicklungshemmende Wirkung)**

5 Testtiere: *Lucilia cuprina*-Larven

 Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen mit destilliertem Wasser hergestellt.

10

Etwa 20 *Lucilia cuprina*-Larven werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 1 cm³ Pferdefleisch und 0,5 ml der zu testende Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 und 48 Stunden wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung ermittelt. Die Teströhrchen werden in Becher mit Sand-bedecktem Boden überführt. Nach weiteren

15

2 Tagen werden die Teströhrchen entfernt und die Puppen ausgezählt.

20

Die Wirkung der Wirkstoffzubereitung wird nach der Zahl der geschlüpften Fliegen nach 1,5-facher Entwicklungsdauer einer unbehandelten Kontrolle beurteilt. Dabei bedeutet 100 %, dass keine Fliegen geschlüpft sind; 0 % bedeutet, dass alle Fliegen normal geschlüpft sind.

Bei diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 8 eine Abtötung von 100 %.

Beispiel H**Nippostrongylus brasiliensis in-vitro**

- 5 Testtiere: Adulte Nippostrongylus brasiliensis
Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

10 Nippostrongylus brasiliensis Würmer werden aus dem Dünndarm weiblicher Wistar Ratten isoliert und in wässrigem 0,9 % NaCl, enthaltend 20 µg / ml Sisomycin und 2 µg/ml Canesten, gesammelt. Die Inkubation beider Wurmgruppen (männlichen / weiblichen Geschlechtes) wird in 1,0 ml Medium durchgeführt, welches für die Bestimmung der Acetylcholinesterase Aktivität herangezogen wird. Die Inkubationsbedingungen und die Bestimmung der Enzymaktivität wurde in Martin et al., Pesticide Science (1996) 48, 343 – 349 beschrieben. Die Verbindungen werden im
15 angegebenen Lösungsmittel gelöst (10 mg auf 0,5 ml) und auf die gewünschte Konzentration gebracht. Die Kontrollen enthalten lediglich das Lösungsmittel.

20 Die Vitalität der Würmer wird durch die Aktivität der Acetylcholinesterase charakterisiert, die von den Würmern aktiv in das Inkubationsmedium sezerniert wurde. Die Einteilung der Acetylcholinesterase Aktivität folgt der oben erwähnten Arbeit von Martin et al. (1996). Dabei bedeuten 0 keine, 1 schwache, 2 gute und 3 volle Aktivität (<50%, 50 – 75 %, >75 %, 100 % Enzyminhibierung).

25 Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 3 und 4 eine schwache Wirkung.

Beispiel I**Trichinella spiralis in-vitro**

- 5 Testtiere: Trichinella spiralis Larven
Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

10 Trichinella spiralis - Larven werden aus dem Skelettmuskeln und Muskeln unterhalb der Haut von SPF/CFW1 Mäusen isoliert und in wässrigem 0,9 % NaCl, enthaltend 20 µg / ml Sisomycin, gesammelt. Pro Bestimmung werden 20 Larven in 2 ml einer Nährlösung inkubiert (20 g/l Bacto Casitone, 10 g/l Hefeextrakt, 5 g/l Glukose, 0,8 g/l KH₂PO₄, 0,8 g K₂HPO₄; 10 g/ml Sisomycin und 1 µg/ml Canesten; pH = 7,2).

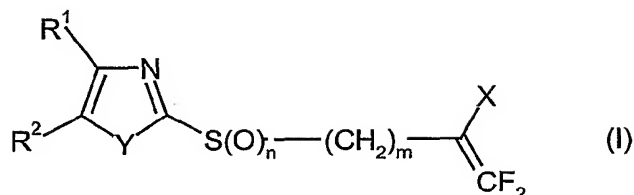
15 Die Inkubation und Bestimmung wurde in Martin et al., Pesticide Science (1996) 48, 343 – 349 beschrieben. 10 mg der Testverbindung werden in 0,5 ml des angegebenen Lösungsmittels gelöst und soviel der erhaltenen Lösung zum Inkubationsmedium gegeben, dass die gewünschte Konzentration erreicht wird. Die Kontrollen enthalten lediglich das Lösungsmittel.

20 Nach einer Inkubationzeit von 5 Tagen bei einer Temperatur von 19°C wird der Versuch beendet. Die anthelmintische Aktivität einer Substanz wird in 4 Stufen eingeteilt. Dabei bedeutet 0 keine, 1 schwache, 2 gute und 3 volle Aktivität (<50%, 50 – 75 %, >75 %, 100 % der Larven tot).

25 Bei diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 10 ppm z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 3 eine gute Wirkung.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



5

in welcher

X für Wasserstoff, Halogen oder Alkyl steht,

10

m für ganze Zahlen von 3 bis 10 steht,

n für 0, 1 oder 2 steht,

Y für Schwefel oder Sauerstoff steht,

15

R¹ für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenylthio oder Alkylcarbonyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht und

20

R² für Wasserstoff, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkenylthio oder Alkylcarbonyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht,

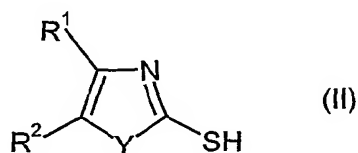
25

wobei Verbindungen mit $R^1 = \text{Alkyl}$, $Y = \text{Sauerstoff}$ und $X = \text{Wasserstoff}$ ausgenommen sind.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch

5 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Mercapto-Derivate der Formel (II)

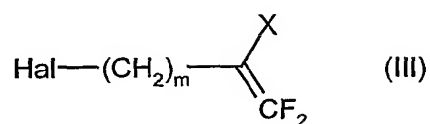


in welcher

10

Y , R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit Fluoralkenylhalogeniden der Formel (III)



15

in welcher

X und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

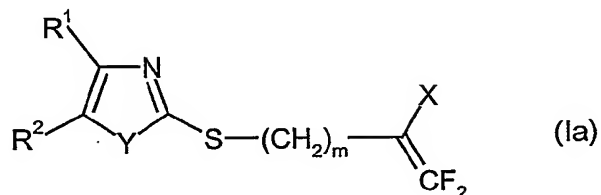
20

Hal für Halogen, vorzugsweise Brom oder Chlor steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels umgesetzt, wobei die Verbindungen der Formel (II) auch in Form ihrer Salze, vorzugsweise der Alkalimetallsalze, wie insbesondere der Natrium- oder Kaliumsalze, eingesetzt werden können; und gegebenenfalls

25

- b) die so erhaltenen erfindungsgemäßen heterocyclischen Fluoralkenylthioether der Formel (Ia)



in welcher

5

X, Y, m, R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit einem Oxidationsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oxidiert.

10

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

15

X für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₁₀-Alkyl steht,

m für ganze Zahlen von 3 bis 8 steht,

n für 0 oder 2 steht,

20

Y für Schwefel steht,

R¹ für Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylthio, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkenyloxy, C₂-C₁₀-Alkenylthio oder C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,

25

5 für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl, oder

10 für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl mit 1 bis 3 N-, O- oder S-Atomen steht, und

15 R² für Wasserstoff, für Fluor, Chlor oder Brom, für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylthio, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkenyloxy, C₂-C₁₀-Alkenylthio oder C₁-C₁₀-Alkyl-carbonyl,

20 für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl, oder

25 für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl mit 1 bis 3 N-, O- oder S-Atomen steht.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass

X für Wasserstoff oder Fluor steht,

5

m für ganze Zahlen von 4 bis 6 steht,

n für 0 steht,

10 R¹ für Fluor oder Chlor, für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkenylthio oder C₂-C₆-Alkylcarbonyl, für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder
15 verschieden durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden
20 durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl, oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden
25 durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Furyl, Thienyl, Pyrazolyl, Pyridinyl oder Pyrimidinyl steht, und

30 R² für Wasserstoff, für Fluor oder Chlor, für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₂-C₆-

Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkenylthio oder C₂-C₆-Alkyl-
carbonyl,
für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder
verschieden durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes
5 Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch
Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenen-
falls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder
Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkyl-
10 thio substituiertes Phenyl, oder
für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschie-
den durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils
gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch
Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-
15 C₄-Alkylthio substituiertes Furyl, Thienyl, Pyrazolyl, Pyridinyl oder
Pyrimidinyl steht.

5. Verbindungen der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1, 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, dass

20

m für 4 steht,

R¹ für Chlor, für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder
verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n-
25 oder i-Propyl, für Methoxy oder Ethoxy, für Methylthio oder
Ethylthio, für Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl, für
Methylcarbonyl oder Ethylcarbonyl, oder
für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden
durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls
30 einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor

substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio substituiertes Phenyl steht, und

5 R^2 für Wasserstoff, für Chlor, für jeweils gegebenenfalls einfach bis
fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substitu-
iertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für Methoxy oder Ethoxy, für
Methylthio oder Ethylthio, für Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl
oder Hexenyl, für Methylcarbonyl oder Ethylcarbonyl, oder
10 für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden
durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls
einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor
substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder
Ethylthio substituiertes Phenyl steht.

15 6. Verbindungen der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass

X für Wasserstoff oder Fluor steht,

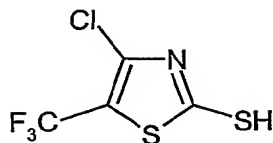
20 m für 4 steht,

n für 0, 1 oder 2 steht,

25 Y für Schwefel oder Sauerstoff steht,

und R^1 und R^2 für eine der in einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 5 genannten
Bedeutungen stehen.

30 7. Verbindung der Formel (IIa)



(IIa).

8. Schädlingbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 und üblichen Steckmitteln.
9. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
10. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder ein Schädlingbekämpfungsmittel gemäß Anspruch 8 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
11. Verfahren zur Herstellung von Schädlingbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
12. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingbekämpfungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/07520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D277/36 C07D263/46 A01N43/76 A01N43/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 52874 A (HATANO KOJI ;SHIKITA SHOJI (JP); NARITA ISAMU (JP); TANAKA TATSUMI) 21 October 1999 (1999-10-21) cited in the application page 1, line 20 -page 4, line 23 page 25 -page 26; tables 6,7 ----	1-12
X	WO 95 24403 A (DOWLING ALAN JOHN ;SILLARS NAN CATHERINE (GB); SMITH ALISON MARY () 14 September 1995 (1995-09-14) page 1 -page 8 page 11 -page 19; tables VI,VII page 181; examples VI,VII page 82 -page 98; examples VI.1.-VII.16 page 154 -page 180; examples 1-12 ----- -/-	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 October 2001

Date of mailing of the international search report

16/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kollmannsberger, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/07520

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 293 380 A (ZENECA LTD) 27 March 1996 (1996-03-27) page 1 -page 10; examples VI,VII page 13 -page 21; tables VI,VII page 89 -page 103; examples 1-15 ----	1-12
X	WO 86 07590 A (FMC CORP) 31 December 1986 (1986-12-31) page 2, line 10-15 page 5, line 14 -page 8, line 3 claims ----	1-12
P,X	WO 01 02378 A (BAYER AGROCHEM KK ;SHIBUYA KATSUHIKO (JP); OTSU YUICHI (JP); ABE T) 11 January 2001 (2001-01-11) the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ADDITIONAL MATTER

International application No.

PCT/EP01/07520

Continuation of Box I.1

PCT/ISA/210

Although claims 9 and 10 partially relate to a method for the treatment of the human or animal body, the search was carried out and was based on the cited effects of the compound/composition.

Continuation of Box I.1

PCT Rule 39.1 (iv) methods for treatment of the human or animal body by therapy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Initial Application No

PCT/EP 01/07520

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9952874	A	21-10-1999	WO 9952874 A1	21-10-1999
			JP 11349557 A	21-12-1999
WO 9524403	A	14-09-1995	AP 649 A	29-05-1998
			AU 685242 B2	15-01-1998
			AU 1816495 A	25-09-1995
			BG 62809 B1	31-08-2000
			BG 100900 A	31-07-1997
			BR 9507042 A	09-09-1997
			CA 2182520 A1	14-09-1995
			CN 1143958 A	26-02-1997
			CZ 9602632 A3	11-12-1996
			EE 9600123 A	15-04-1997
			EG 20790 A	29-03-2000
			EP 0749433 A1	27-12-1996
			FI 963539 A	09-09-1996
			WO 9524403 A1	14-09-1995
			HU 74902 A2	28-02-1997
			JP 9510197 T	14-10-1997
			KR 245904 B1	01-04-2000
			LV 11686 A , B	20-02-1997
			NO 963776 A	07-11-1996
			NZ 281267 A	24-11-1997
			PL 316175 A1	23-12-1996
			RO 116399 B1	30-01-2001
			SK 114896 A3	09-04-1997
			US 5705516 A	06-01-1998
			US 5912243 A	15-06-1999
			US 5952359 A	14-09-1999
GB 2293380	A	27-03-1996	NONE	
WO 8607590	A	31-12-1986	AU 601656 B2	13-09-1990
			AU 6122986 A	13-01-1987
			BR 8606746 A	13-10-1987
			CA 1277668 A1	11-12-1990
			CN 86104207 A	01-04-1987
			DK 84387 A	19-02-1987
			EP 0228447 A1	15-07-1987
			HU 42424 A2	28-07-1987
			HU 204022 B	28-11-1991
			OA 8484 A	29-07-1988
			WO 8607590 A1	31-12-1986
			ZA 8604637 A	24-02-1988
			JP 63500037 T	07-01-1988
			MX 9249 A	01-12-1993
			US 4952580 A	28-08-1990
WO 0102378	A	11-01-2001	JP 2001019685 A	23-01-2001
			AU 5242000 A	22-01-2001
			WO 0102378 A1	11-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In **ales** Aktenzeichen
PCT/EP 01/07520

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D277/36 C07D263/46 A01N43/76 A01N43/78

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 52874 A (HATANO KOJI ;SHIKITA SHOJI (JP); NARITA ISAMU (JP); TANAKA TATSUMI) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 20 -Seite 4, Zeile 23 Seite 25 -Seite 26; Tabellen 6,7 ---	1-12
X	WO 95 24403 A (DOWLING ALAN JOHN ;SILLARS NAN CATHERINE (GB); SMITH ALISON MARY () 14. September 1995 (1995-09-14) Seite 1 -Seite 8 Seite 11 -Seite 19; Tabellen VI,VII Seite 181; Beispiele VI,VII Seite 82 -Seite 98; Beispiele VI.1.-VII.16 Seite 154 -Seite 180; Beispiele 1-12 --- -/-	1-12

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
9. Oktober 2001	16/10/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kollmannsberger, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/07520

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 293 380 A (ZENECA LTD) 27. März 1996 (1996-03-27) Seite 1 -Seite 10; Beispiele VI,VII Seite 13 -Seite 21; Tabellen VI,VII Seite 89 -Seite 103; Beispiele 1-15 -----	1-12
X	WO 86 07590 A (FMC CORP) 31. Dezember 1986 (1986-12-31) Seite 2, Zeile 10-15 Seite 5, Zeile 14 -Seite 8, Zeile 3 Ansprüche -----	1-12
P,X	WO 01 02378 A (BAYER AGROCHEM KK ;SHIBUYA KATSUHIKO (JP); OTSU YUICHI (JP); ABE T) 11. Januar 2001 (2001-01-11) das ganze Dokument -----	1-12

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.1

Obwohl sich die Ansprüche 9 und 10 teilweise auf ein Verfahren zur Behandlung des menschlichen/tierischen Körpers beziehen, wurde die Recherche durchgeführt und gründete sich auf die angeführten Wirkungen der Verbindung/Zusammensetzung.

Fortsetzung von Feld I.1

Regel 39.1(iv) PCT - Verfahren zur therapeutischen Behandlung des menschlichen oder tierischen Körpers

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir les Aktenzeichen

PCT/EP 01/07520

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9952874	A	21-10-1999	WO	9952874 A1	21-10-1999
			JP	11349557 A	21-12-1999
WO 9524403	A	14-09-1995	AP	649 A	29-05-1998
			AU	685242 B2	15-01-1998
			AU	1816495 A	25-09-1995
			BG	62809 B1	31-08-2000
			BG	100900 A	31-07-1997
			BR	9507042 A	09-09-1997
			CA	2182520 A1	14-09-1995
			CN	1143958 A	26-02-1997
			CZ	9602632 A3	11-12-1996
			EE	9600123 A	15-04-1997
			EG	20790 A	29-03-2000
			EP	0749433 A1	27-12-1996
			FI	963539 A	09-09-1996
			WO	9524403 A1	14-09-1995
			HU	74902 A2	28-02-1997
			JP	9510197 T	14-10-1997
			KR	245904 B1	01-04-2000
			LV	11686 A , B	20-02-1997
			NO	963776 A	07-11-1996
			NZ	281267 A	24-11-1997
			PL	316175 A1	23-12-1996
			RO	116399 B1	30-01-2001
			SK	114896 A3	09-04-1997
			US	5705516 A	06-01-1998
			US	5912243 A	15-06-1999
			US	5952359 A	14-09-1999
GB 2293380	A	27-03-1996	KEINE		
WO 8607590	A	31-12-1986	AU	601656 B2	13-09-1990
			AU	6122986 A	13-01-1987
			BR	8606746 A	13-10-1987
			CA	1277668 A1	11-12-1990
			CN	86104207 A	01-04-1987
			DK	84387 A	19-02-1987
			EP	0228447 A1	15-07-1987
			HU	42424 A2	28-07-1987
			HU	204022 B	28-11-1991
			OA	8484 A	29-07-1988
			WO	8607590 A1	31-12-1986
			ZA	8604637 A	24-02-1988
			JP	63500037 T	07-01-1988
			MX	9249 A	01-12-1993
			US	4952580 A	28-08-1990
WO 0102378	A	11-01-2001	JP	2001019685 A	23-01-2001
			AU	5242000 A	22-01-2001
			WO	0102378 A1	11-01-2001